

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 :  D21H 21/12, 17/14		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/08091  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. April 1994 (14.04.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02531			(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 18. September 1993 (18.09.93)			(81) Bestimmungsstaaten: CA, FI, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: P 42 32 415.7 28. September 1992 (28.09.92) DE			Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : SCHUHMACHER, Rudolf [DE/DE]; Schulgaesschen 4, D-6737 Boehl-Iggelheim (DE). DRALLE-VOSS, Gabriele [DE/DE]; Im Hirtengrund 2a, D-6100 Darmstadt (DE). OPPENLANDER, Knut [DE/DE]; Otto-Dill-Strasse 23, D-6700 Ludwigshafen (DE). WEGNER, Brigitte [DE/DE]; Schillerstrasse 32, D-6725 Roemerberg (DE).</p>			
<p>(54) Title: DEFOAMING AGENT FOR THE PAPER INDUSTRY BASED ON OIL IN WATER EMULSIONS</p> <p>(54) Bezeichnung: ENTSCHAÜMER FÜR DIE PAPIERINDUSTRIE AUF DER BASIS VON ÖL-IN-WASSER-EMULSIONEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Defoaming agents based on oil in water emulsions in which the oil phase forms 5 to 50 wt % of the emulsions and consists essentially of mixtures of: (a) fatty acid esters of C<sub>12</sub> to C<sub>22</sub> carboxylic acids with mono to trivalent C<sub>1</sub> to C<sub>22</sub> alcohols, (b) polyglycerine esters obtainable by the at least 20 % esterification of polyglycerines containing at least 2 glycerine units with at least one C<sub>12</sub> to C<sub>36</sub> fatty acid, and (c) fatty acid esters of C<sub>12</sub> to C<sub>22</sub> carboxylic acids and polyalkylene glycols, the molar mass of the polyalkylene glycols being up to 5000 g/mol, and possibly (d) long-chained alcohols, fatty acid esters from alcohols with at least 22 C atoms and C<sub>1</sub> to C<sub>36</sub> carboxylic acids, distillation residues obtainable in the production of alcohols with a higher carbon number by oxosynthesis or by the Ziegler process and which may be alkoxylated, and/or (e) hydrocarbons with a boiling point of over 200 °C or fatty acids with 12 to 22 carbon atoms; and the use of the defoaming agents to prevent foaming during the boiling of cellulose, pulp refining, paper manufacture and the dispersion of pigments for paper production.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei denen die Ölphase zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsionen beteiligt ist, und im wesentlichen aus Mischungen aus (a) Fettsäureestern von C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren mit ein- bis dreiwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkoholen, (b) Polyglycerinestern, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten enthalten, mit mindestens einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>36</sub>-Fettsäure erhältlich sind, und (c) Fettsäureestern aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren und Polyalkylenglykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole bis zu 5000 g/mol beträgt, sowie gegebenenfalls (d) langketigen Alkoholen, Fettsäureestern aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-Carbonsäuren, Destillationsrückständen, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind, und/oder (e) Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von 200 °C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen besteht und Verwendung der Entschäumer zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.</p>			

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TC	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Entschäumer für die Papierindustrie auf der Basis von  
Öl-in-Wasser-Emulsionen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Entschäumer für die Papierindustrie auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei denen die Ölphase zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsion beteiligt ist und im wesentlichen aus Mischungen aus Estern langkettiger Carbonsäuren sowie gegebenenfalls üblichem hydrophoben Verbindungen besteht, wie Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, Destillationsrückständen, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind, und/oder Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Aus der älteren, nicht vorveröffentlichten EP-Anmeldung

20 Nr. 92113458.1 sind Entschäumer für die Papierindustrie auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen bekannt, bei denen die Ölphase zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsion beteiligt ist, und

25 (a) einen Alkohol mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-Carbonsäuren, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind, Mischungen der genannten Verbindungen

30 und/oder

(b) einen Fettsäureester von C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren mit ein- bis dreiwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen und gegebenenfalls

35 (c) einen Kohlenwasserstoff mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen

in Kombination mit

40 (d) 1 bis 80 Gew.-% Polyglycerinestern enthält, die durch mindestens 20%ige Veresterung von Polyglycerinmischungen aus

0 bis 10 Gew.-% Monoglycerin,

15 bis 40 Gew.-% Diglycerin,

45 30 bis 55 Gew.-% Triglycerin,

10 bis 25 Gew.-% Tetraglycerin,

0 bis 15 Gew.-% Pentaglycerin.

0 bis 10 Gew.-% Hexaglycerin und  
0 bis 5 Gew.-% höherkondensierten Polyglycerinen

- mit mindestens einer Fettsäure mit 12 bis 36 C-Atomen erhältlich  
5 sind. Diese Öl-in-Wasser-Emulsionen sind auch bei Temperaturen  
oberhalb von 35°C, z.B. in den Temperaturbereich von 50 bis 60°C,  
wirksame Entschäumer bei der Herstellung von Papier. Andere be-  
kannte Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, die  
üblicherweise bei der Herstellung von Papier eingesetzt werden,  
10 verlieren dagegen an Wirksamkeit, wenn die Temperatur des zu ent-  
schäumenden wäßrigen Systems auf Werte über 35°C ansteigt. Bei  
noch höheren Temperaturen tritt dann bei Einsatz der bekannten  
Öl-in-Wasser-Emulsionen ein noch schnellerer Abfall der Wirksam-  
keit der Entschäumer ein. Da die Wasserkreisläufe in den Papier-  
15 fabriken immer stärker geschlossen werden, resultiert daraus ein  
Temperaturanstieg des im Kreislauf geführten Wasser bei der Pa-  
pierherstellung, so daß die Wirksamkeit der bisher verwendeten  
Entschäumer deutlich absinkt.
- 20 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Ent-  
schäumer zur Verfügung zu stellen, die auch bei höheren Tempe-  
raturen der Wasserkreisläufe in den Papierfabriken noch ausreichend  
wirksam sind.
- 25 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit Entschäumern für die  
Papierindustrie auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei  
denen die Ölphase zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsion be-  
teilt ist und im wesentlichen aus Mischungen aus
- 30 (a) Fettsäureestern von C<sub>12</sub>- bis zu C<sub>24</sub>-Carbonsäuren mit ein- bis  
dreiwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkoholen,
- (b) Polyglycerinestern, die durch mindestens 20 %ige Veresterung  
von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten ent-  
35 halten, mit mindestens einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>36</sub>-Fettsäure erhältlich  
sind und
- (c) Fettsäureestern aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren und Polyalkylen-  
glykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole bis zu  
40 5000 g/mol beträgt, sowie gegebenenfalls
- (d) Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureestern aus Al-  
kohole mit mindestens 22 C-Atomen und C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-Carbonsäu-  
ren, Destillationsrückständen, die bei der Herstellung von  
45 Alkohole mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxosynthese  
oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenen-

falls alkoxiiert sind, Mischungen der genannten Verbindungen und/oder

- (e) Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C  
5 oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen

besteht.

Als Komponenten (a) der Ölphase der Entschäumer-Emulsion verwendet man Fettsäureester von C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren mit einem ein- bis dreiwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohol. Die Fettsäuren, die den Estern zugrundeliegen, sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure. Vorzugsweise verwendet man zur Herstellung der Ester Palmitinsäure oder Stearinsäure. Man kann einwertige C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohole zur Veresterung der genannten Carbonsäuren verwenden, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, Hexanol, Dekanol, Palmethylalkohol und Stearylalkohol als auch zweiwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Butandiol oder dreiwertige Alkohole wie Glycerin.

Die mehrwertigen Alkohole können vollständig oder teilweise verestert sein. Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören außerdem die in der Natur vorkommenden pflanzlichen und etherischen Fett-säureester, beispielsweise Kokosöl, Palmöl, Sojaöl, Rüböl und 25 Olivenöl oder verschiedene Talgsorten und Fette und Öle tierischer Herkunft, z.B. Rindertalg, Schweineschmalz, Fischöl und Walöl. Die Verbindungen der Gruppe (a) können in Form einzelner definiertester oder in Form von Mischungen zur Herstellung der Ölphase der Entschäumeremulsionen verwendet werden. Die Verbindungen der Gruppe (a) sind in einer Menge von 1 bis 90, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% in der Ölphase enthalten.

Als Verbindungen der Gruppe (b) verwendet man Polyglycerinester, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die 35 mindestens 2 Glycerineinheiten enthalten, mit mindestens einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>36</sub>-Fettsäure erhältlich sind. Die den Estern zugrundeliegenden Polyglycerine werden mindestens soweit verestert, daß Verbindungen entstehen, die in Wasser praktisch nicht mehr löslich sind. Die Polyglycerine werden üblicher Weise durch alkalisch katalysiertes Kondensieren von Glycerin bei höheren Temperaturen oder durch Umsetzung von Epichlorhydrin mit Glycerin in Gegenwart von sauren Katalysatoren erhalten, vgl. z.B. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 88 Jahrgang, Nr. 3, Seiten 101 bis 106 (1986). Bei beiden genannten Verfahren entstehen in aller Regel 40 Produktgemische, die Polyglycerine mit mindestens 2 Glycerin-Einheiten enthalten. Die Verteilung der einzelnen Polymeren kann herstellungsbedingt variieren. Die Polyglycerine enthalten

üblicherweise mindestens 2 bis etwa 30, vorzugsweise 2 bis 12 Glycerin-Einheiten einpolymerisiert. Im Handel sind beispielsweise Polyglycerine erhältlich, die die polymeren Glycerine in folgenden Mengen enthalten:

5

- 15 bis 40 Gew.-% Diglycerin,
- 30 bis 55 Gew.-% Triglycerin,
- 10 bis 25 Gew.-% Tetraglycerin,
- 0 bis 15 Gew.-% Pentaglycerin,
- 10 0 bis 10 Gew.-% Hexaglycerin und  
0 bis 5 Gew.-% höher kondensierte Polyglycerine.

Polyglycerine mit mindestens 2 Glycerineinheiten werden mit mindestens einer Fettsäure mit 12 bis 36, vorzugsweise 16 bis 30 C-15 Atomen im Molekül verestert. Der Veresterungsgrad der OH-Gruppen der Polyglycerine beträgt mindestens 20 bis 100, vorzugsweise 60 bis 100 %. Die zur Veresterung verwendeten langkettenigen Fettsäuren können gesättigt oder auch ethylenisch ungesättigt sein. Geeignete Fettsäuren sind beispielsweise Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Behensäure, Ölsäure, Hexadecensäuren, Elaidinsäure, Eicosensäuren, Docosensäuren wie Erucasäure oder Prasidinsäure sowie mehrfach ethylenisch ungesättigte Säuren, wie Octadecadiensäuren und Octadecatriensäuren, z.B. Linolsäure und Linolensäure, Mischungen der genannten gesättigten Carbonsäuren, Mischungen der genannten ungesättigten Carbonsäuren sowie Mischungen der gesättigten und ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sowie Montanwachssäure. Außer Mischungen der Polyglycerine kann man auch als Verbindungen der Komponente (b), die zumindest 20 % veresterten reinen Polymeren verwenden, 30 z.B. Ester von Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Penta-glycerin oder Hexaglycerin oder Ester höher kondensierter Poly-glycerine. Die Polyglycerinester werden üblicherweise in Gegen-wart eines sauren Veresterungskatalysators hergestellt, wie Schwefelsäure, p-Toluolsulfonsäure, Zitronensäure, phosphorige 35 Säure, Phosphorsäure, hypophosphorige Säure oder basische Kataly-satoren wie Natriummethylat oder Kalium-tert.-butylat.

Die Verbindungen der Komponente (b) sind zu 1 bis 80, vorzugs-weise 5 bis 20 Gew.-% in der Ölphase enthalten.

40

Als Komponente (c) der Ölphase kommen Fettsäureester aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren und Polyalkylenglykolen in Betracht, die eine Molmasse bis zu 5000 g/mol haben. Die den Estern zugrundeliegen-den Carbonsäuren sind bereits oben bei der Schilderung der Zusam-45 mensezung der Komponente (a) genannt. Geeignete Polyalkylengly-kole sind beispielsweise Polyethylenglykol, Polypropylenglykol und Polybutylenglykol sowie Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid

und Propylenoxid, aus Ethylenoxid und Butylenoxid oder aus Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die Copolymerisate können die Alkylenoxide auch in statistischer Verteilung einpolymerisiert enthalten. Die Molmasse der Polyalkylenglykole beträgt 5 bis zu 5000 g/mol. Die Polyalkylenglykole enthalten mindestens 2 Alkylenoxid-Einheiten wie Ethylenoxideinheiten einpolymerisiert. Vorzugsweise verwendet man als Veresterungskomponente für die Fettsäuren Polyethylenglykole mit Molmassen von 200 bis 1000 sowie Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit 10 einer Molmasse von 500 bis 2000 g/mol. Ethylenoxid und Propylenoxid können in jedem beliebigen Verhältnis zur Herstellung von Blockcopolymerisaten umgesetzt werden.

Die Blockcopolymerisate und die statistischen Copolymerisate ent-  
15 halten üblicherweise 5 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-% Ethylenoxid und 50 bis 95, vorzugsweise 60 bis 80 Gew.-% Propylenoxid einpolymerisiert. Die Herstellung der Verbindungen der Gruppe (c) kann durch Veresterung der obengenannten Polyalkylen-  
glykole mit C<sub>12</sub>- bis C<sub>20</sub>-Carbonsäuren wie Palmitinsäure oder Stea-  
20 rinsäure erfolgen oder man lagert an eine C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäure Alkylenoxide an, z.B. Ethylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und Propylenoxid (statistisch oder blockweise), und verestert anschließend die freibleibende OH-Gruppe der Polyetherester mit einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäure. Für die Veresterung kann die gleiche  
25 oder auch eine andere langkettige Carbonsäure eingesetzt werden als die, die der Alkoxylierungsreaktion unterworfen wurde. Die Fettsäureester der Komponente (c) sind zu 1 bis 80, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-% in der Ölphase enthalten.

30 Die Ölphase der Entschäumeremulsionen kann außer den Komponenten (a), (b) und (c) gegebenenfalls noch zusätzlich üblicherweise in Entschäumermischungen verwendete Bestandteile enthalten. Beispiele hierfür sind die Verbindungen der Gruppe (d). Hierzu gehören Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureester aus Alko-  
35 holen mit mindestens 22 C-Atomen und C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-Carbonsäuren, Destillationsrückstände, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxsynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind sowie Mischungen der genannten Verbindungen.

40 Als Komponente (d) der Öl-in-Wasser-Emulsionen setzt man vor allem Alkohole mit mindestens 12 C-Atomen oder Mischungen von Alkoholen ein. Es handelt sich hierbei in aller Regel um einwertige Alkohole, die bis zu 48 C-Atome im Molekül enthalten.  
45 Solche Produkte sind im Handel erhältlich. Es können jedoch auch solche Fettalkohole als Komponente (d) eingesetzt werden, die eine wesentliche höhere Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molekül

enthalten. Bei den Alkoholen der Komponente (d) handelt es sich entweder um natürliche oder um synthetische Alkohole. Beispielsweise eignen sich Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmitylalkohol, Stearylalkohol, Behenylalkohol, Oleylalkohol, 5 Ricinolalkohol, Linoleylalkohol und Erucaalkohol.

Als Komponente (d) kann man auch Mischungen von Alkoholen einsetzen, z.B. Mischungen aus (1) Alkoholen mit 12 bis 26 C-Atomen und (2) Alkoholen mit 28 bis 48 C-Atomen.

10 Die synthetischen Alkohole, die beispielsweise nach dem Ziegler-Verfahren durch Oxidation von Aluminiumalkylen erhältlich sind, sind gesättigte, geradkettige unverzweigte Alkohole. Synthetische Alkohole werden auch durch Oxosynthese erhalten. Hierbei fallen 15 in aller Regel Alkoholgemische an. Als Komponente (d) der Ölphase der Entschäumeremulsionen können außerdem Destillationsrückstände verwendet werden, die bei der Herstellung der vorstehend genannten Alkohole durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhalten werden. Als Bestandteil (d) der Ölphase der Entschäumer-20 emulsionen eignen sich auch alkoxylierte Destillationsrückstände, die bei den obengenannten Verfahren zur Herstellung von höheren Alkoholen durch Oxosynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren anfallen. Man erhält die oxalkylierten Destillationsrückstände dadurch, daß man die Destillationsrückstände mit Ethylenoxid oder 25 mit Propylenoxid oder auch mit einer Mischung aus Ethylenoxid und Propylenoxid nach bekannten Verfahren der Alkoxylierung unterwirft. Pro OH-Gruppe des Alkohols im Destillationsrückstand werden bis zu 5 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxidgruppen angelagert. Vorzugsweise addiert man pro OH-Gruppe des Alkohols im Destilla-30 tionsrückstand 1 bis 2 Ethylenoxidgruppen.

Als Komponente (d) eignen sich auch Fettsäureester aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-Carbonsäuren, z.B. Monatanwachse oder Carnaubawachse. Die Verbindungen der Komponente 35 (d) werden gegebenenfalls bis zu 80, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (a), (b) und (c) in der Ölphase der Entschäumeremulsionen eingesetzt.

Die erfindungsgemäßen Öl-in-Wasser-Emulsionen können gegebenenfalls eine weitere Gruppe üblicher Bestandteile von Ölentschäumern enthalten, nämlich (e) Kohlenwasserstoffe mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen. Die Verbindungen der Gruppe (e) sind, bezogen auf die Komponenten (a), (b) und (c) bis zu 50, vorzugsweise bis zu 45 20 Gew.-% in der Ölphase enthalten.

Die erfindungsgemäßen Entschäumeremulsionen werden durch emulgieren der Ölphase in die wäßrige Phase hergestellt. Hierbei kann man so vorgehen, daß man entweder die Komponenten (a), (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) einzeln in die wäßrige 5 Phase einemulgiert oder, daß man zunächst eine Mischung aus den Komponenten (a) und (b) und (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) herstellt und diese Mischung dann in die wäßrige Phase einemulgiert. Die Ölphase ist zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Öl-in-Wasser-Emulsionen beteiligt, während der Anteil der wäßrigen 10 Phase am Aufbau der Emulsionen 95 bis 50 Gew.-% beträgt, wobei sich die Angaben in Gew.-% jeweils zu 100 addieren. Die Ölphase besteht im wesentlichen aus den Mischungen der Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e). Aufgrund von Gleichgewichten kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß bestimmte 15 Bestandteile der wäßrigen Phase auch in die Ölphase übergehen. Die Ölphase der erfindungsgemäßen Entschäumeremulsionen besteht jedoch zu mindestens 99 Gew.-% aus den Komponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e).

20 Um die Ölphase in die wäßrige Phase einzumulgieren, benötigt man Vorrichtungen, in denen die Komponenten der Emulsion einem starken Scherengefälle unterworfen werden, z.B. Dispergatoren. Um besonders stabile Öl-in-Wasser-Emulsionen zu erhalten, führt man die Emulgierung der Ölphase in der wäßrigen Phase vorzugsweise in 25 Gegenwart von grenzflächenaktiven Stoffen durch, die einen HLB-Wert von mehr als 6 haben (zur Definition des HLB-Werts vgl. W.C. Griffin, Journal of the Society of Cosmetic Chemists, Band 5, Seiten 249 bis 256 (1954)). Bei den grenzflächenaktiven Stoffen handelt es sich um Öl-in-Wasser-Emulgatoren bzw. um typische Netzmittel. Von den grenzflächenaktiven Stoffen kann man anionische, kationische oder nichtionische Verbindungen verwenden, bzw. Mischungen dieser Verbindungen, die miteinander verträglich sind z.B. Mischungen aus anionischen und nichtionischen oder kationischen und nichtionischen Netzmitteln. Stoffe der genannten 30 Art sind beispielsweise Natrium- oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren, wie Ammoniumoleat oder Ammoniumstearat, oxalkylierte Alkylphenole, wie Nonylphenol oder Isooctylphenol, die im Molverhältnis 1 zu 2 bis 1 zu 50 mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oxethylierte ungesättigte Öle, z.B. die Reaktionsprodukte aus einem 35 Mol Rizinusöl und 30 bis 40 Mol Ethylenoxid oder die Umsetzungssprodukte aus einem Mol Spermalkohol mit 60 bis 80 Mol Ethylenoxid. Als Emulgatoren werden auch vorzugsweise sulfierte Oxethylierungsprodukte von Nonylphenol oder Octylphenol eingesetzt, die als Natrium- oder Ammoniumsalz der entsprechenden Schwefelsäure-40 halbester vorliegen oder Benzol- bzw. Alkylbenzolsulfonsäuren und deren Salze. 100 Gew.-Teile der Öl-in-Wasser-Emulsionen enthalten üblicherweise 0,1 bis 5 Gew.-Teile eines Emulgators oder eines 45

Emulgatorgemisches. Außer den bereits genannten Emulgatoren kann man noch Schutzkolloide, wie hochmolekulare Polysaccharide und Seifen oder andere übliche Zusatzstoffe wie Stabilisatoren bei der Herstellung der Öl-in-Wasser-Emulsionen einsetzen. So hat 5 sich beispielsweise ein Zusatz von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Emulsion an hochmolekularen, wasserlöslichen Homo- und Copolymerisaten von Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid oder Methacrylamid als Stabilisator bewährt. Die Verwendung sol-cher Stabilisatoren ist beispielsweise Gegenstand der EP-

10 B-0 149 812.

Durch das Einemulgieren der Ölphase in die wäßrige Phase erhält man Öl-in-Wasser-Emulsionen, die unmittelbar nach der Herstellung eine Viskosität in dem Bereich von 300 bis 3000 mPas aufweisen 15 und die eine mittlere Teilchengröße der Ölphase von unterhalb 25 µm, vorzugsweise in dem Bereich von 0,5 bis 15 µm haben.

Obwohl die Mischungen der Komponenten (a) und (b) bzw. (a) und (c) allein eine geringe Wirksamkeit als Öl-in-Wasser-Emulsions-20 entschäumer aufweisen, tritt überraschenderweise bei Kombination einer Verbindung der Komponente (b) mit Verbindungen (a) und (c) ein synergistischer Effekt auf. Die erfindungsgemäßen Öl-in-Was-ser-Emulsionen werden in der Papierindustrie in wäßrigen Systemen eingesetzt, bei denen die Entstehung von Schaum, insbesondere bei 25 höheren Temperaturen bekämpft werden muß, z.B. bei der Zellstoff-kochung, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung bei geschlossenen Wasserkreisläufen von Papiermaschinen und der Dis-pergierung von Pigmenten für die Papierherstellung. Bezogen auf 100 Gew.-Teile Papierstoff in einem schaumbildenden Medium ver-30 wendet man 0,02 bis 0,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,3 Gew.-Teile der Öl-in-Wasser-Entschäumer-Emulsion.

Die erfindungsgemäßen Entschäumer bewirken außerdem beim Zusatz zu einer Papierstoffsuspension eine Entlüftung und werden daher 35 auch als Entlüfter bei der Papierherstellung (Zusatz zum Papier-stoff) verwendet. Sie eignen sich außerdem als Entschäumer bei der Papierbeschichtung, wo sie Papierstreichfarben zugesetzt wer-den. Die Entschäumer können auch in der Nahrungsmittelindustrie, der Stärkeindustrie sowie in Kläranlagen bei der Schaumbekämpfung 40 verwendet werden. Sofern sie dem Papierstoff als Entlüfter zuge-setzt werden, betragen die dafür angewendeten Mengen 0,02 bis 0,5 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile Papierstoff.

Die in den Beispielen angegebenen Teile sind Gew.-Teile. Die Pro-45 zentangaben beziehen sich auf das Gewicht der Stoffe. Die mittle-re Teilchengröße der in Wasser emulgierten Teilchen der Ölphase wurde mit Hilfe eines Coulter-Counters bestimmt. Der K-Wert von

Polymerisaten wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 0,5 Gew.-% bei pH 7 bestimmt.

5

#### Beispiel 1

Mit Hilfe eines Dispergates wird eine Öl-Wasser-Emulsion hergestellt, bei der die Ölphase zu 29 Gew.-% am Aufbau der Emulsion 10 beteiligt ist und eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 10 µm hat.

Die Ölphase besteht aus folgenden Komponenten:

(a) 18 Teilen eines Glycerintriesters von C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettsäuren,

15

(b) 5 Teilen eines Polyglycerinesters, der erhältlich ist durch Verestern eines Polyglyceringemisches aus

27 % Diglycerin,

20

44 % Triglycerin,

19 % Tetraglycerin und

10 % höher kondensierten Polyglycerine

mit einem C<sub>12</sub>- bis C<sub>26</sub>-Fettsäuregemisch. Der Veresterungsgrad 25 beträgt 60 % und

(c) 2 Teilen eines Fettsäureesters, der durch Verestern eines C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettsäuregemisches mit einem Blockcopolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid im Molverhältnis 3:7 vom Molekulargewicht 1200 g/mol erhältlich ist.

Die Wasserphase besteht aus 3 Teilen eines Emulgators, der erhältlich ist durch Anlagerung von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und Verestern des Anlagerungsproduktes mit Schewefelsäure zum Halbester,

ein Teil eines Copolymerisats aus 70 % Acrylamid und 30 % Acrylsäure vom K-Wert 270, 0,2 Teile Natronlauge und 70 Teilen Wasser.

40 Die Komponenten (a), (b) und (c) werden zunächst bis auf eine Temperatur von 110°C erhitzt und dann in die auf 80°C erwärmte wäßrige Phase unter Dispergieren zugefügt. Die so erhältliche Öl-in-Wasser-Emulsion hat bei einer Temperatur von 20°C unmittelbar nach der Herstellung eine Viskosität von 540 mPas.

45

10

## Vergleichsbeispiel 1

Gemäß der Lehre der EP-A-0 140 812 wird zunächst eine Ölphase aus folgenden Komponenten durch Mischen hergestellt:

5

- 23 Teile eines Fettalkoholgemisches von C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkoholen
- 5 Teile eines Glycerinesters von C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettsäuren und
- 1 Teil eines Mineralöls (handelsübliches Weißöl).

10

Die Wasserphase besteht aus:

3 Teilen eines Emulgators, der erhältlich ist durch Anlagerung von 25 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und Verestern des 15 Anlagerungsprodukts mit Schwefelsäure zum Halbester,

1 Teil eines Copolymerisats aus 70 % Acrylamid und 30 % Acrylsäure von K-Wert 270,

20 0,2 Teilen Natronlauge und

65 Teilen Wasser.

Die oben beschriebene Ölphase wird zunächst bis auf eine Temperatur von 110°C erhitzt und dann in die auf 80°C erwärmte wässrige Phase unter Dispergieren zugefügt. Die so erhältliche Öl-in-Wasser-Emulsion hat bei einer Temperatur von 20°C unmittelbar nach der Herstellung eine Viskosität von 1830 mPas und eine Teilchengröße von 2-10 µm.

30

## Vergleichsbeispiel 2

Nach der in Beispiel 1 angegebenen Vorschrift wird eine Ölphase aus 18 Teilen des Glycerinesters von C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettsäuren 35 (= Komponenten (a) gemäß Beispiel) und 7 Teilen des Polyglycerinesters der Komponente (b) des Beispiels nach der ebenfalls im Beispiel beschriebenen Methode in der dort angegebenen Wasserphase emulgiert. Man erhält eine Öl-in-Wasser-Emulsion, die bei einer Temperatur von 20°C unmittelbar nach der Herstellung einer 40 Viskosität von 760 mPas und eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 10 µm hat.

## Vergleichsbeispiel 3

45 Man verfährt nach der im Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise, wobei man jedoch als Ölphase 18 Teile der dort beschriebenen Komponente (a) und 7 Teile der im Beispiel beschriebenen Komponente

11

(c) einsetzt. Man erhält eine Entschäumeremulsion, die unmittelbar nach der Herstellung einer Viskosität von 920 mPas bei 20°C und eine mittlere Teilchengröße von 2 bis 10 µm hat.

5 Die gemäß Beispiel erhaltene Öl-in-Wasser-Emulsion und die Emulsionen gemäß den Vergleichsbeispielen 1 bis 3 werden bezüglich ihrer Wirksamkeit an einer Papierstoffsuspension getestet. Die Wirksamkeit der Entschäumeremulsionen wird durch die Bestimmung des Schaumwertes ermittelt. Hierzu verfährt man folgendermaßen:

10

In einer Rinne aus einem durchsichtigen Kunststoff werden jeweils 5 l einer schaumentwickelnden Papierstoffsuspension 0,1 % (Holzschliff) 5 Minuten umgepumpt. Die an der Oberfläche der Stoffsuspension gebildete Schaummenge wird dann mit Hilfe eines Rasters 15 an der Wand der Rinne in Flächeneinheiten ( $\text{cm}^2$ ) gemessen und als sogenannter Schaumwert zur Beurteilung der Wirksamkeit eines Entschäumers angegeben.

Pumpt man die Papierstoffsuspension in Abwesenheit eines Entschäumers 5 Minuten um, so erhält man einen Schaumwert von 1200 bis 1250  $\text{cm}^2$ . Durch die Zugabe von jeweils 2 mg/l eines wirksamen Entschäumers (insgesamt 10 mg fest) zu der Papierstoffsuspension wird dieser Wert deutlich reduziert, so daß er ein Maß für die Wirksamkeit eines Entschäumers darstellt.

25

#### Prüfung der Entschäumer:

Die Temperatur der oben beschriebenen Papierstoffsuspension beträgt 50, wobei die Temperatur während der 5-minütigen Prüfung 30 auf  $\pm 1^\circ\text{C}$  konstant gehalten wird.

Die Wirksamkeit der Entschäumer wird als Prozent Restschaum R dargestellt:

35

$$R = \frac{S_e \cdot 100}{S_0},$$

40 wobei  $S_e$  der Schaumwert bedeutet, der nach Zugabe eines Entschäumers und  $S_0$  der Schaumnnullwert ist, d.h. der Wert, der in Abwesenheit eines Entschäumers gemessen wird. In dieser Terminologie ist der Entschäumer um so besser je kleiner R ist.

45

12

Folgende Ergebnisse werden erhalten:

	% Restschaum
5	Beispiel
	23
	Vergleichsbeispiel
	1
	34
	2
	40
	3
	63

10

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Entschäumer für die Papierindustrie, bei denen die Ölphase zu  
5 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsionen beteiligt ist, und  
im wesentlichen aus Mischungen aus
  - (a) Fettsäureestern von C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren mit ein- bis  
10 dreiwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkoholen,
  - (b) Polyglycerinestern, die durch mindestens 20 %ige Vereste-  
15 ring von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinhei-  
ten enthalten, mit mindestens einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>36</sub>-Fettsäure  
erhältlich sind und
  - (c) Fettsäureestern aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren und Polyalkylenglykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylenglykole  
20 bis zu 5000 g/mol beträgt, sowie gegebenenfalls
  - (d) Alkoholen mit mindestens 12 C-Atomen, Fettsäureestern aus  
25 Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-Car-  
bonsäuren, Destillationsrückständen, die bei der Herstel-  
lung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl  
durch Oxsynthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhält-  
lich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind, Mischungen  
der genannten Verbindungen und/oder
  - (e) Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von  
30 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen  
besteht.
2. Verwendung der Entschäumer nach Anspruch 1 zur Schaumbekämp-  
fung bei der Zellstoffkochung, der Mahlung von Papierstoff,  
35 der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für  
die Papierherstellung in Mengen von 0,02 bis 0,5 Gew.-Teilen  
pro 100 Gew.-Teile des schaumbildenden Mediums.
3. Verwendung der Entschäumer nach Anspruch 1 als Entlüfter in  
40 Papierstoffen in Mengen von 0,02 bis 0,5 Gew.-Teilen pro  
100 Gew.-Teile der Papierstoffe.

Entschäumer für die Papierindustrie auf der Basis von  
Öl-in-Wasser-Emulsionen

5 Zusammenfassung

Entschäumer auf der Basis von Öl-in-Wasser-Emulsionen, bei denen die Ölphase zu 5 bis 50 Gew.-% am Aufbau der Emulsionen beteiligt ist, und im wesentlichen aus Mischungen aus

10

- (a) Fettsäureestern von C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren mit ein- bis dreiwertigen C<sub>1</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkoholen,
- (b) Polyglycerinestern, die durch mindestens 20 %ige Veresterung von Polyglycerinen, die mindestens 2 Glycerineinheiten enthalten, mit mindestens einer C<sub>12</sub>- bis C<sub>36</sub>-Fettsäure erhältlich sind, und
- (c) Fettsäureestern aus C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Carbonsäuren und Polyalkylen-glykolen, wobei die Molmasse der Polyalkylen-glykole bis zu 5000 g/mol beträgt, sowie gegebenenfalls
- (d) langkettigen Alkoholen, Fettsäureestern aus Alkoholen mit mindestens 22 C-Atomen und C<sub>1</sub>- bis C<sub>36</sub>-Carbonsäuren, Destillationsrückständen, die bei der Herstellung von Alkoholen mit einer höheren Kohlenstoffzahl durch Oxo-synthese oder nach dem Ziegler-Verfahren erhältlich und die gegebenenfalls alkoxyliert sind, und/oder

30 (d) Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt oberhalb von 200°C oder Fettsäuren mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen

besteht und Verwendung der Entschäumer zur Schaumbekämpfung bei der Zellstoffkochung, der Mahlung von Papierstoff, der Papierherstellung und der Dispergierung von Pigmenten für die Papierherstellung.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

PCT/EP 93/02531

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 D21H21/12 D21H17/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 322 830 (BASF) 5 July 1989 see claims 1-3 -----	1-3

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*'E' earlier document but published on or after the international filing date
- \*'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*'&' document member of the same patent family

1 Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

8 December 1993

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Fouquier, J-P

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No.

PCT/EP 93/02531

Patient document cited in search report	Publication date	Patient family member(s)		Publication date
EP-A-0322830	05-07-89	DE-A-	3744593	13-07-89
		AU-A-	2762688	06-07-89
		DE-A-	3873714	17-09-92
		JP-A-	1210005	23-08-89
		US-A-	4976888	11-12-90

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

	es Aktenzeichen
	/EP 93/02531

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
**IPK 5 D21H21/12 D21H17/14**

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchiert Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**IPK 5 D21H**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
<b>A</b>	<b>EP,A,0 322 830 (BASF) 5. Juli 1989</b> siehe Ansprüche 1-3 -----	<b>1-3</b>

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*' A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*' E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*' L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*' O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*' P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*' T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*' X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*' Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- \*' &' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

**8. Dezember 1993**

Name und Postanschrift der internationale Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

**Fouquier, J-P**

**INTERNATIONAHLER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Blaues Aktenzeichen  
PCT/EP 93/02531

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0322830	05-07-89	DE-A- 3744593	13-07-89
		AU-A- 2762688	06-07-89
		DE-A- 3873714	17-09-92
		JP-A- 1210005	23-08-89
		US-A- 4976888	11-12-90

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**